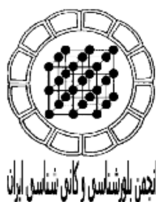
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و ششم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۷، از صفحهٔ ۴۸۹ تا ۴۹۸



ساخت نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی و بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی آن

منصوره درخشی [۱،۲]، ناصر شاه طهماسبی [*۱،۲]، هادی عربی [۱،۳،۴]

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲- مرکز تحقیقات نانوفناوری دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳- آزمایشگاه انرژی‌های تجدید پذیر، مغناطیس و نانو تکنولوژی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۴- هسته پژوهشی ذخیره‌سازی هیدروژن و باتری‌های یون- لیتیوم، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۶/۶/۲۹، نسخه نهایی: ۹۶/۸/۱۵)

چکیده: هیدروکسی‌آپاتیت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ با ساختار بلوری ششگوشی تنها فاز معدنی قابل شناسایی استخوان است. در این پژوهش نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت به منظور کاربردهای پزشکی ساخته شد. نخست، نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت متخلخل به روش هم‌رسوبی با قالب میسلی ساخته شدند. عامل فعال سطحی غیریونی پلارونیک P۱۲۳ به عنوان قالب میسلی مورد استفاده قرار گرفت. سپس، نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت با روش سونوشیمی ساخته شد. ساختار بلوری نانوپودرها به وسیله الگوی پراش پرتو ایکس تعیین گردید. همچنین ریخت‌شناسی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت، نانوذرات فریت منیزیم به شکل کره‌هایی با قطر تقریبی ۸ nm روی سطح نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت مشاهده شدند. حلقه‌های پسماند (M- H) نانوذرات فریت منیزیم و نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت، در دمای اتاق، به وسیله مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی اندازه‌گیری شدند. نتایج اندازه‌گیری‌ها بیانگر رفتار ابرپارامغناطیس نانوساختارهای تولید شده است.

واژه‌های کلیدی: *هیدروکسی آپاتیت؛ فریت منیزیم؛ نانومیله؛ نانوکامپوزیت؛ ابرپارامغناطیس.*

مقدمه

فریت منیزیم در صنعت و پزشکی کاربردهای فراوانی دارد. از جمله کاربردهای آن در ساخت دستگاه‌های ریزموج [۱]، باتری‌های لیتیومی [۲]، گرمادرمانی [۳] و دارورسانی [۴] است و همچنین به عنوان حسگر گازی [۶،۵]، کاتالیزور، فوتوکاتالیزوری [۳] و رنگدانه [۱] بکار می‌رود. نانوذرات ابرپارامغناطیس فریت منیزیم به‌دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد مغناطیسی و ارتباط آن با فناوری‌های جدید از جمله تشدید مغناطیسی داروهای حاجب در تصویربرداری مغناطیسی، طول عمر داده‌ها در ذخیره‌سازی اطلاعات با چگالی بالا، فناوری شاره‌های فرومغناطیسی و سردسازی مغناطوگرمایی به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۸،۷].

در حال حاضر نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی که دارای چندین ویژگی ترکیبی در یک نانوذره هستند، کارایی بیشتری دارند. نانوذرات ساخته شده یا به شکل کره‌های هسته- پوسته با هسته مغناطیسی [۹] یا به صورت نانوکامپوزیت [۱۰] هستند. هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی یکی از انواع نانوکامپوزیت‌ها با ویژگی‌های ترکیبی هیدروکسی آپاتیت و مواد

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۱۱۶۳۲۹۲، نمابر: ۰۵۱۳۸۸۰۷۱۵۲، پست الکترونیکی: nasser@um.ac.ir

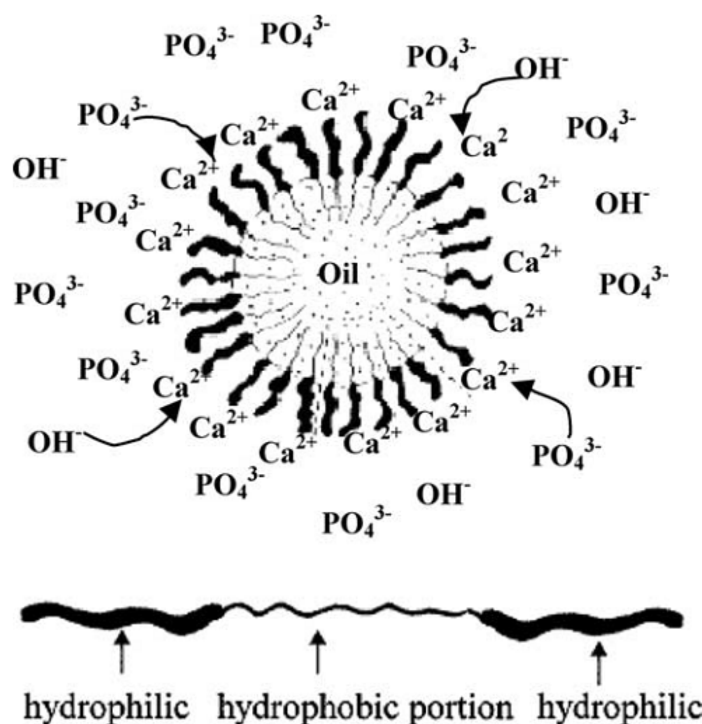
[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.489]

مغناطیسی است.

هیدروکسی آپاتیت با ساختار بلوری ششگوشی ماده معدنی اصلی استخوان و دندان است. این ماده زیست‌سازگار، زیست‌فعال و غیر سمی توانایی برقراری پیوند شیمیایی مستقیم با سلول‌های بدن را دارد و به عنوان حامل مولکول‌های زیستی [۱۱] بسیار مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر آن هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی کاربردهای متنوعی در پزشکی از جمله دارورسانی، گرمادرمانی موضعی سرطان استخوان و بیماری‌های مرتبط با آن [۱۲،۱۰]، استخراج گزینه‌ای و جداسازی مغناطیسی پروتئین‌ها [۱۴،۱۳] دارد. این ترکیب همچنین در فرآیندهای کاتالیزوری، فتوکاتالیزوری [۱۵] و حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی [۹] که اغلب حاوی مگنتیت [۱۲-۱۵] و فریت کبالت [۱۶-۱۸] هستند بکار می‌رود.

برای ساخت این نانوکامپوزیت‌ها روش‌های مختلفی از جمله همرسوبی [۱۵،۱۴]، گرمابی [۱۹،۹]، گرماکافت [۲۰] و استفاده از قالب‌های پلیمری به شکل نانوالیاف [۱۲] بکار رفته است. نانوساختارها با کمک امواج فراصوت [۱۰] نیز ساخته می‌شوند؛ در مقایسه با دیگر روش‌های شیمی‌تر، این روش ساده، سریع و کارآمد است و امکان انجام واکنش در شرایط محدود مانند دمای اتاق را نیز فراهم می‌کند. انتشار امواج فراصوت در محیط آبی حباب‌های بسیاری را تولید می‌کند که پیش از انفجار انرژی زیادی ذخیره می‌کنند. ترکیدن حباب‌ها امواج ضربه‌ای شدیدی را ایجاد می‌کند که سبب افزایش دما در فضایی کوچک شده و انرژی لازم برای انجام واکنش را تامین می‌کند. اما نمی‌توان از این روش برای ساخت ذرات با شکل و اندازه‌های یکنواخت استفاده کرد.

روش‌های شیمی‌تر، مثل قالب‌های میسلی برای کنترل رشد نانوبلورک‌ها و ریخت نانوذرات با توزیع اندازه یکنواخت مناسب هستند. در این روش درشت مولکول‌های مختلف به عنوان قالب موقتی نرم یا مراکز هسته‌زایی استفاده می‌شوند. برخی مواد فعال سطحی، مانند مولکول‌های دوگانه‌دوست با یک سر آب-گریز و یک سر آب‌دوست، توانایی خودسامانی و تشکیل میسل‌ها (سلول‌های کوچک) را دارند. این مواد هنگامی که غلظت آنها از غلظت بحرانی میسل تجاوز کند، به واحدهای میسل تبدیل می‌شوند [۱۱]. در غلظت، دما و pH معین، میسل‌هایی با یک شکل خاص مشابه شکل ۱ تشکیل می‌شوند و به عنوان مراکز هسته‌زایی جهت تشکیل بلور هیدروکسی آپاتیت عمل می‌کنند.



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از رسوب هیدروکسی آپاتیت در میسل‌های آلی [۲۱].

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.489]

در این پژوهش، با توجه به مطالب بیان شده، ترکیبی از روش‌های سونوشیمی و قالب میسلی برای ساخت نانوکامپوزیت فریت منیزیم-هیدروکسی آپاتیت استفاده شد. ابتدا نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت متخلخل به روش همرسوبی با قالب میسلی ساخته شدند. عامل فعال سطحی غیریونی پلارونیک P123 با ساختار پلیمری پلی اتیلن گلیکول- پلی پروپیلن گلیکول- پلی اتیلن گلیکول (PEO_{20}- PPO_{70}- PEO_{20}) به عنوان قالب برای ساخت نانومیله‌های متخلخل بکار رفت. سپس نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت با روش سونوشیمی تهیه شد. مزایای این روش سادگی، کوتاهی زمان واکنش و امکان بدست آوردن نانوذرات مغناطیسی است.

روش کار

ساخت نمونه‌ها

کلرید کلسیم دو آبه ($CaCl_2.2H_2O$) (با خلوص ۹۹٪ از شرکت شارلو) و سدیم دی هیدروژن فسفات دو آبه ($NaH_2PO_4.2H_2O$) (با خلوص ۹۸٪ از شرکت BDH) به عنوان مواد اولیه و به ترتیب منبع کلسیم و فسفات استفاده شدند. عامل فعال سطحی غیر یونی پلارونیک P۱۲۳ به عنوان قالب میسلی با خلوص بالا از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شد. کلرید آهن ۶ آبه ($FeCl_3.6H_2O$) (با خلوص ۹۹٪ از شرکت Merck) و کلرید منیزیم ۶ آبه ($MgCl_2.6H_2O$) (با خلوص ۹۷٪ از شرکت RECTAPUR) به ترتیب به عنوان منابع آهن و منیزیم بکار رفتند. هیدروکسید سدیم (NaOH) (با خلوص ۹۷٪ از شرکت فلوبا) برای کنترل pH و آب یون‌زدایی شده به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت.

ساخت نانومیله‌های متخلخل هیدروکسی آپاتیت

در این پژوهش برای ساخت نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت از روش ترکیبی همرسوبی با قالب میسل استفاده شد. ابتدا مقدار معینی از عامل فعال سطحی P۱۲۳ در ۱۰۰ ml آب یون‌زدایی شده در دمایی بالاتر از دمای بحرانی میسل[1] توسط همزن مغناطیسی با سرعت بالا همزده شد تا محلول میسلی شفافی بدست آید. سپس ۲/۹۰۶ گرم کلرید کلسیم دو آبه به محلول اضافه شد. محلول فسفات به طور جداگانه با ۲/۳۷۷ گرم سدیم دی هیدروژن فسفات دو آبه در ۳۰ ml آب یون‌زدایی شده تهیه شد. pH محلول فسفات را با استفاده از محلول یک مولار هیدروکسید سدیم به ۱۲ رساندیم. سپس محلول سدیم دی هیدروژن فسفات دو آبه را به محلول اول اضافه کردیم. تمام مراحل ساخت درون حمام روغن و همراه با همزن مغناطیسی با دور ثابت انجام شد. در پایان این فرآیند، سوسپانسیون شیری رنگی بدست آمد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ °C تقطیر و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق رها شد تا عمل پیرشدگی انجام شود. رسوب توسط سانتریفیوژ جدا سازی و چندین بار با آب یون‌زدایی شده شست و شو داده شد تا یون‌های Na^+ و Cl^- زدوده شوند. رسوب سفید رنگ بدست آمده را به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۰°C خشک کرده و سپس با آهنگ ۳ °C/min به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰۰ °C کلسینه نمودیم.

تهیه نانوذرات فریت منیزیم

ابتدا مقدار ۳ گرم کلرید آهن ۶ آبه به همراه ۱/۱۲۸ گرم کلرید منیزیم ۶ آبه با نسبت مولی ۲ :۱ در ۱۰۰ ml آب یون‌زدایی شده در دمای ۷۰°C و در جو نیتروژن حل شدند. برای بدست آوردن محلول یکنواخت و همگن، این فراورده به مدت ۵ دقیقه زیر تابش امواج فراصوت با بسامد ۲۰ kHz و توان ۳۰۰ W قرار گرفت. ۳۰ ml محلول ۳ مولار سدیم هیدروکسید به وسیله قیف جداکننده به محلول حاوی نمک‌های فلزی اضافه شد تا pH محلول به ۱۲ برسد. سپس محلول به مدت ۱۵ دقیقه زیر تابش امواج فراصوت قرار گرفت. تمام مراحل بیان شده در حمام روغن با دمای ۷۰°C انجام شد. برای جداسازی رسوب، محلول کلوئیدی بدست آمده در سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. رسوب به دست آمده دو بار با اتانول و دوبار با آب یون‌زدایی شده شسته شد تا یون‌های اضافی Na^+ و Cl^- زدوده شود. سپس این رسوب به مدت ۲۰ ساعت در آون با دمای ۸۰ °C خشک شد. پس از سایش، پودر بدست آمده را با آهنگ ۳ °C/min به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰۰ °C کلسینه نمودیم.

ساخت نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت

برای ساخت نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت، مشابه بخش پیش، از روش سونوشیمی و همان مواد اولیه شیمیایی به عنوان منابع آهن و منیزیم استفاده شد. همچنین از نمونه هیدروکسی آپاتیت خشک شده در بخش نخست کارهای تجربی استفاده کردیم. ابتدا نمک های آهن و منیزیم با نسبت مولی ۲ به ۱ به صورت پودر داخل بالون ریخته شدند و

1 - critical micellar temperature

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.489]

بالون پس از قرار دادن درپوش و بستن کامل منفذها، در جو نیتروژن قرار داده شد. سپس ۳۰۰ ml آب یون‌زدایی شده با دمای ۷۰ °C به وسیله قیف جدا کننده اضافه گردید. محلول توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد. مقدار ۰٫۲۰۷ گرم هیدروکسی آپاتیت به ۱۵۰ ml محلول ۰٫۰۸ مولار هیدروکسید سدیم با دمای ۷۰ °C اضافه شد. در این پژوهش، نسبت مولی کلسیم به آهن ۲٫۷۵ است. به منظور پراکندگی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، محلول به مدت ده دقیقه زیر تابش امواج فراصوت قرار گرفت. محلول کلوئیدی بدست آمده توسط قیف جداکننده به بشر در جو نیتروژن انتقال داده شد. سپس محلول حاوی نمک‌های فلزی به محلول شامل هیدروکسی آپاتیت اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه زیر تابش امواج فراصوت قرار گرفت. ادامه فرآیند مشابه مراحل ساخت فریت منیزیم انجام شد.

روش‌های مشخصه‌یابی

برای تعیین ساختار بلوری و همچنین برآورد میانگین اندازه نانوبلورک‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس[۲] (XRD) استفاده شد. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت با استفاده از دستگاه پراش‌سنج Advanced Bruker مدل D۸ با هدف مس و پرتوی Cu K_α به طول موج ۱٫۵۴۰Å، در آزمایشگاه حالت جامد دانشگاه علوم پایه دامغان، در گستره زاویه‌ای ۵ تا ۸۰ درجه و با آهنگ ۰٫۰۴ درجه در ثانیه تهیه شد. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت منیزیم و نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت نیز با استفاده از دستگاه پراش‌سنج ساخت شرکت فیلیپس مدل X'Pert Pro با هدف مس و پرتوی Cu K_α به طول موج Å ۱٫۵۴۰، در آزمایشگاه گروه مهندسی معدن دانشکده مهندسی دانشگاه کاشان، در گستره زاویه‌ای ۱۰ تا ۸۰ درجه و با آهنگ ۰٫۰۲ درجه در ثانیه تهیه شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری[۳] (TEM) با استفاده از دستگاه میکروسکوپ LEO مدل AB۹۱۲، با ولتاژ کار ۱۲۰ kV، در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه شد. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز[۴] (FTIR) نمونه‌های ساخته شده با دستگاه AVATAR 370 FT-IR در گستره cm^{-1} ۴۰۰۰– ۴۰۰ در دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد مورد بررسی قرار گرفت. حلقه پسماند مغناطیسی M-H نمونه‌ها، در دمای اتاق، توسط دستگاه مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی[۵] (VSM) ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان واقع در مرکز رشد دانشگاه کاشان اندازه‌گیری شدند.

نتایج و بحث

برای تایید ساختار بلوری و محاسبه تقریبی اندازه نانوبلورک‌ها، طیف پراش پرتو X نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت سنتز شده پیش و پس از کلسینه شدن گرفته شد. شکل‌های ۲ الف و ب، الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در هر دو طیف XRD، هیدروکسی آپاتیت به عنوان فاز اصلی است. پودرها کاملا بلوری و مطابق با کارت استاندارد ۰۰۳۳-۲۴ دارای ساختار ششگوشی با ثابت‌های شبکه a , b = ۹٫۴۳۲ Å، c = ۶٫۸۸۱ Å و حجم یاخته یکه $Å^3$ ۵۳۰٫۱۳۹ با گروه فضایی $P6_3/m$ است. با استفاده از موقعیت قله‌ها و نیم‌پهنای آنها می‌توان اندازه تقریبی نانوبلورک‌ها را به کمک رابطه شرر (۱) بدست آورد:

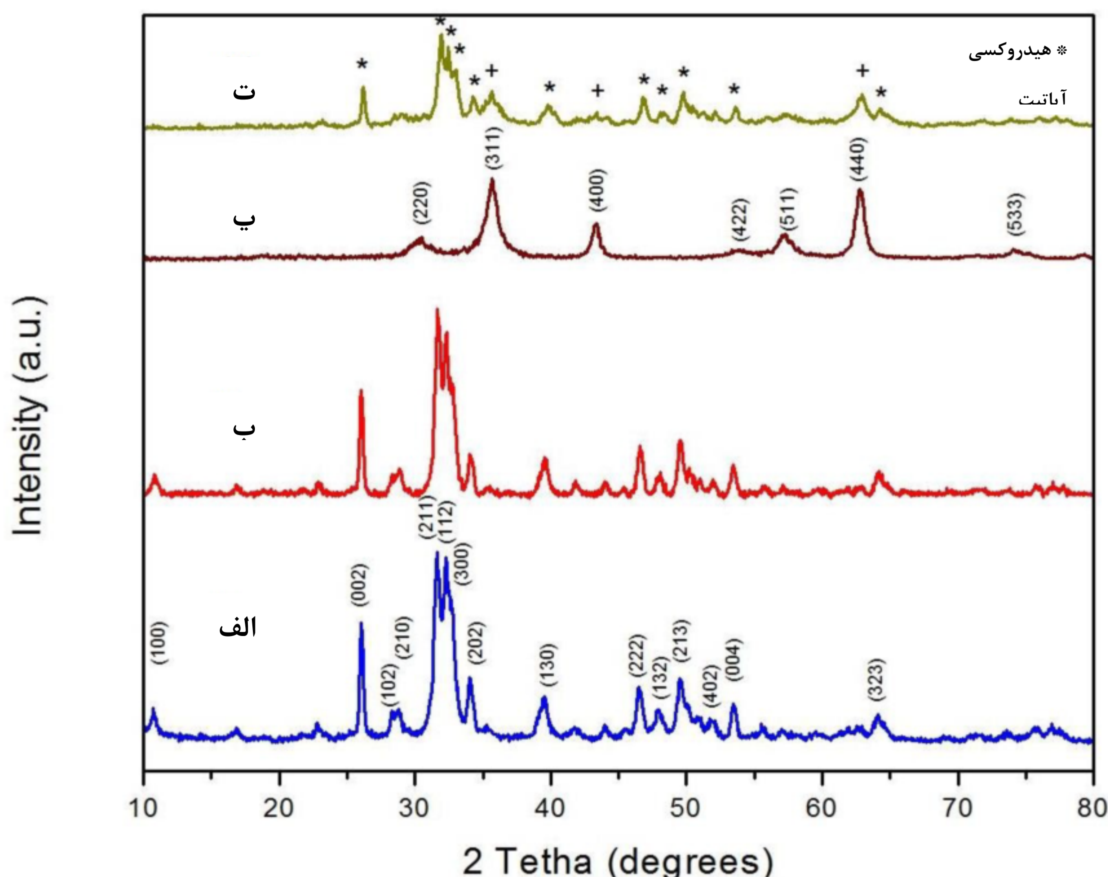
$$D= k \lambda / \beta \cos\theta \qquad (۱)$$

در این رابطه، k ضریب شکل است که در اینجا ۰٫۹۴ در نظر گرفته می‌شود. λ طول موج پرتو ایکس بکار رفته (در اینجا ۰٫۱۵۴ nm)، θ زاویه پراکندگی و β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است. با استفاده از این رابطه میانگین اندازه تقریبی نانوبلورک‌ها برپایه قله اصلی (۰۰۲) در پیش و پس از کلسینه‌شدن به ترتیب ۵۵ و ۵۸ نانومتر محاسبه شدند.

طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات فریت منیزیم پس از کلسینه شد در دمای ۶۰۰ °C گرفته شد. الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه در شکل ۲ پ آمده است. طیف پراش XRD، نمایانگر تشکیل فریت منیزیم به عنوان فاز اصلی است که قله‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) آن قابل مشاهده‌اند. این نمونه مطابق با کارت شماره ۱۷۲۰-۷۳ دارای ساختار اسپینلی مکعبی FCC و گروه فضایی $Fd3m$ با ثابت شبکه a = ۸٫۳۶۰۰ Å و حجم یاخته یکه $Å^3$ ۵۸۴٫۲۸ است [۲۲،۱]. با استفاده از رابطه شرر (۱)، میانگین اندازه نانوبلورک‌ها برای قله اصلی (۳۱۱) حدود ۳۷ نانومتر محاسبه شد.

2- X-Ray Diffraction
3- Transmission Electron Microscopy
4- Fourier Transform InfraRed
5- Vibrating Sample Magnetometer

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.489]



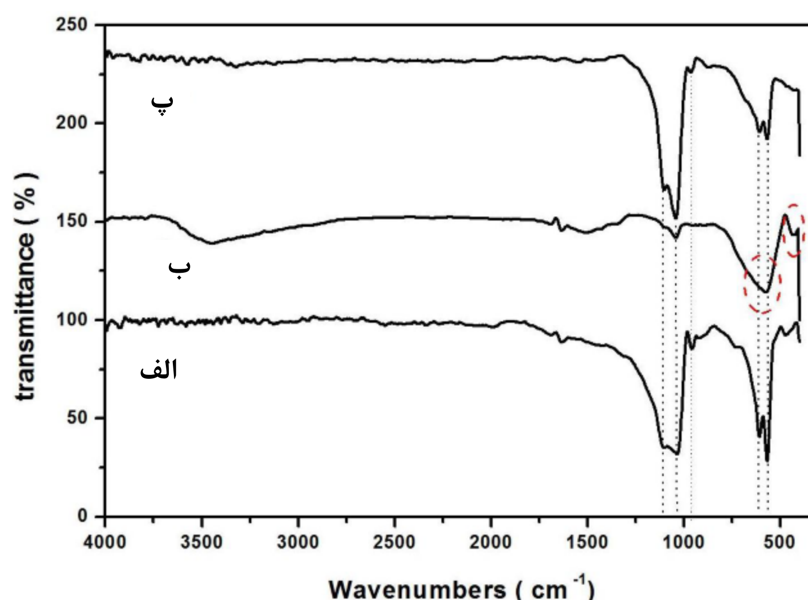
شکل ۲ الگوی XRD الف) نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت پیش از کلسینه‌شدن، ب) نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت پس از کلسینه شدن، پ) نانوذرات فریت منیزیم و ت) نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت.

شکل ۲ ت الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. چنان که بیشتر بیان شد، برای تهیه نانوکامپوزیت از نمونه هیدروکسی آپاتیت خشک شده در بخش نخست کارهای تجربی استفاده شد. با توجه به شکل ۲ ت، قله‌ها با قله‌های اصلی در هر دو طیف XRD نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت و نانوذرات فریت منیزیم ساخته شده همخوانی دارند. در این شکل، قله‌های با شاخص-های میلر (۰۰۲)، (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۱۳۰)، (۲۲۲)، (۲۱۳)، (۰۰۴) و (۳۲۳) مربوط به ساختار ششگوشی هیدروکسی آپاتیت و قله‌های (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۴۴۰) نشان دهنده ساختار اسپینلی مکعبی FCC فریت منیزیم هستند.

برای تایید تشکیل پیوندهای موجود در نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی‌آپاتیت، نمونه کلسینه شده، بوسیله طیف-سنج تبدیل فوریه مادون قرمز بررسی شد. شکل ۳، طیف FTIR نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت، فریت منیزیم و نانوکامپوزیت ساخته شده را نشان می‌دهد. چنانکه در شکل دیده می‌شود، نوارهای جذبی فسفات در ۱۱۰۰، ۱۰۳۰، ۹۶۰، ۶۰۴ و ۵۶۵ cm^{-1} قرار دارند که وجود پیوندهای مربوط به هیدروکسی آپاتیت را در نانوکامپوزیت تایید می‌کنند [۲۴،۲۳]. لذا با توجه به نتایج طیف‌سنجی FTIR و XRD، ساختار هیدروکسی آپاتیت با استفاده از تابش فراصوت طی فرآیند ساخت نانوکامپوزیت تغییر نمی‌کند.

طیف FTIR فریت منیزیم شامل دو نوار اصلی در گستره cm^{-1} ۶۰۰ – ۳۷۵ است [۲۲]. نوار υ_1 در حدود cm^{-1} ۵۷۵ و نوار υ_2 در حدود cm^{-1} ۴۲۵، از مشخصه‌های اصلی ساختار اسپینلی هستند. نوسان‌های یاخته یکه مکعبی می‌توانند در جایگاه‌های چاروجهی (A) و هشت وجهی (B) ایجاد شوند. نوارهای جذبی υ_1 و υ_2 به علت نوسان‌های کششی پیوندِ فلز-اکسیژن به ترتیب مربوط به جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی هستند. تغییر موقعیت نوارها به دلیلِ تفاوت طول پیوند Fe^{3+}—O^{2-} در جایگاه‌های A و B است [۲۲،۱].

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.489]



شکل ۳ طیف FTIR الف) نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت پیش از کلسینه‌شدن، ب) نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت پس از کلسینه‌شدن، پ) نانوذرات فریت منیزیم و ت) نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت.

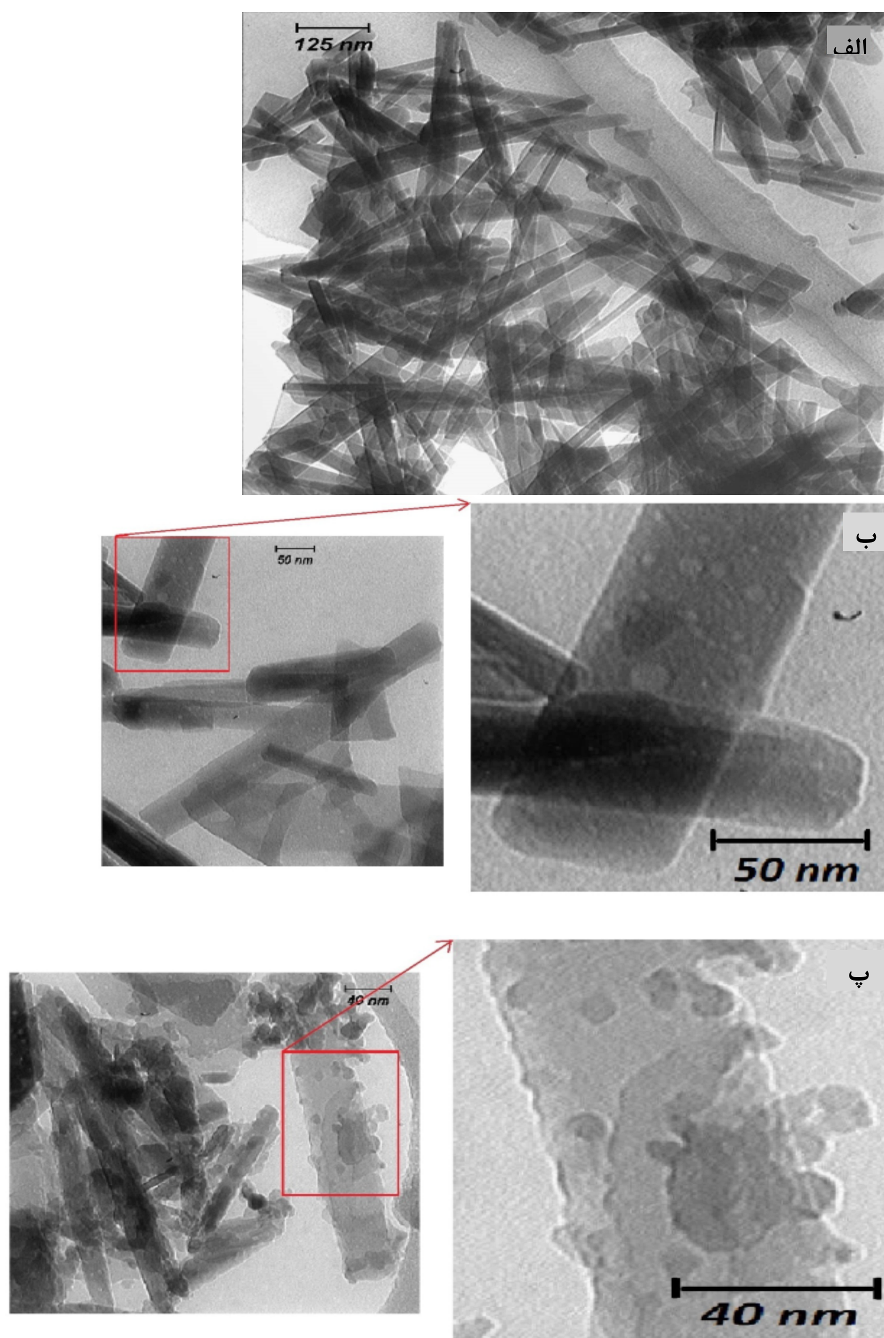
برای بررسی ریخت و اندازه نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت و نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت کلسینه شده از تصاویر TEM استفاده شد. شکل ۴ تصاویر TEM آن‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۴ الف نمایانگر شکل میله‌ای ذرات هیدروکسی آپاتیت ساخته شده است، که حفره‌های موجود در این نانومیله‌ها نیز در شکل ۴ ب دیده می‌شوند. این حفره‌ها به دلیل استفاده از قالب میسلی بوجود آمده‌اند. قالبها پس از کلسینه کردن حذف شده و سبب افزایش سطح ویژه در نانومیله‌ها می‌شوند. اندازه متوسط طول و قطر میله‌ها با استفاده از نرم افزارهای Image Tool و SPSS به ترتیب ۴۲۸ و ۲۸ نانومتر به دست آمد. همچنین اندازه متوسط قطر منافذ میان‌تهی نانومیله‌های ساخته شده حدود ۸ نانومتر است. نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت و نانوذرات فریت منیزیم که تقریبا به شکل کره هستند، به وضوح در شکل ۴ پ دیده می‌شوند. اندازه متوسط نانوذرات فریت منیزیم در نانوکامپوزیت نیز با استفاده از نرم افزارهای نام‌برده حدود ۸ نانومتر محاسبه شد. اندازه نانوذرات فریت منیزیم در نانوکامپوزیت در مقایسه با اندزه تقریبی نانوبلورک‌های فریت منیزیم (۳۷ نانومتر) کوچک‌تر است. این تغییر اندازه مربوط به ترتیب افزودن عامل رسوب دهنده به محلول‌های نمک فلزی در ساخت نانوکامپوزیت است. شرایط ساخت نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت ایجاب می‌کرد که محلول نمک‌های فلزی به عامل رسوب‌دهنده اضافه شود که این امر سبب کوچکتر شدن اندازه نانوذرات فریت منیزیم در نانوکامپوزیت می‌شود. با توجه به تصاویر، به روشنی دیده می‌شود که برخی منافذ و سطح نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت توسط نانوذرات فریت منیزیم پوشانده شده است.

ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم و نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت به وسیله مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند. شکل ۵ حلقه‌های پسماند (M-H) نمونه‌ها را نشان می‌دهد که مساحت بسیار ناچیز حلقه‌های پسماند بیان‌گر رفتار ابرپارامغناطیس‌گونه آنهاست [۲۵]. با توجه به شکل دیده می‌شود که مغناطش نمونه‌ها در بیشینه میدان اعمالی به حالت اشباع نمی‌رسد. لذا برای برآورد مغناطش اشباع، M_s، نمودارهای مغناطش بر حسب عکس میدان در میدان‌های اعمالی بزرگ رسم شد (شکل ۶) و با برونیابی آن‌ها، مقادیر مغناطش اشباع محاسبه شدند. با توجه به شکل ۶ مقدار مغناطش اشباع نانوذرات فریت منیزیم ۷٫۷۲ emu/g است که در مقایسه با مقدار کپه‌ای آن (۳۳٫۴ emu/g) بسیار کوچک است [۴]. مقدار کم مغناطش اشباع نمونه مربوط به توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی و نیز به دلیل اثر کج‌شدگی اسپین و بی‌نظمی در سطح نانوذرات است [۲۵،۴،۸]. همچنین مقدار مغناطش اشباع نانوکامپوزیت

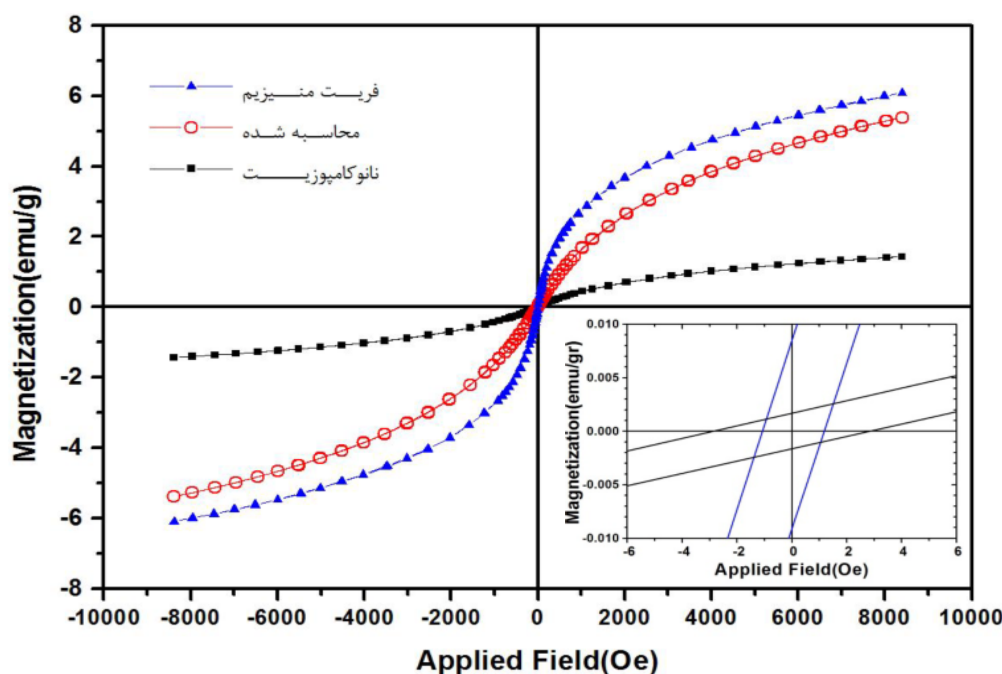
[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.489]

۱٫۹۳ emu/g به دست آمد که در مقایسه با مقدار مغناطش اشباع نانوذرات فریت منیزیم سنتز شده (۷٫۷۲emu/g) کاهش یافته است. گپی و همکاران [۱۰] نیز برای نانولوله‌های مگنتیت/ هیدروکسی آپاتیت، به نتایج مشابهی رسیدند.

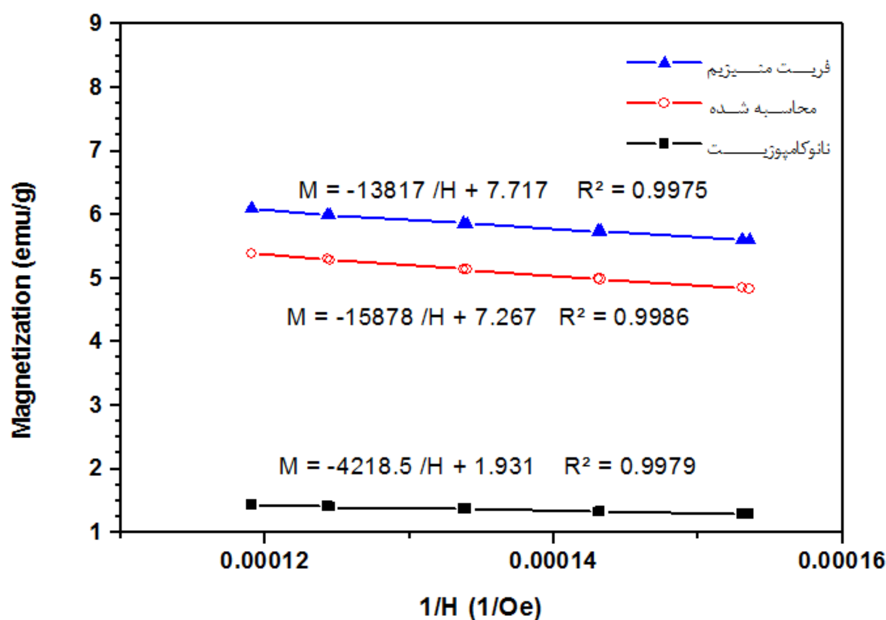
برای بررسی اثر فریت منیزیم بر نانوکامپوزیت، فرض شد که تمام جرم این نانوکامپوزیت از فریت منیزیم باشد. چنانکه در شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود، مقدار مغناطش اشباع در نانوکامپوزیت نسبت به نانوذرات فریت منیزیم خالص به شدت کاهش یافته است، در صورتی که میدان وادارندگی، H_C، میدان مغناطیسی لازم برای چرخش جهت مغناطش در ماده چنان که در تصویر داخلی شکل ۵ دیده می‌شود، در نانوکامپوزیت افزایش یافته است. مشخصه‌های مغناطیسی نانوساختارها ارائه شده است (جدول ۱).



شکل ۴ تصاویر TEM (الف) و (ب) نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت و (پ) نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت.



شکل ۵ منحنی پسماند نانوذرات فریت منیزیم، نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت و نمودار (محاسبه شده) نانوکامپوزیت که تمام جرم آن از فریت منیزیم فرض شود در دمای اتاق. شکل داخل، رفتار مغناطیسی ماده را در میدان‌های اعمالی کوچک نشان می‌دهد.



شکل ۶ نمودار مغناطش نسبت به عکس میدان در میدان‌های اعمالی بزرگ برای نانوذرات فریت منیزیم، نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت و نانوکامپوزیت که تمام جرم آن از فریت منیزیم فرض شود.

جدول ۱ مشخصه‌های مغناطیسی نانوساختارهای تهیه شده.

مغناطش مانده M_r (emu/ g)	مغناطش اشباع M_S (emu/ g)	میدان وادارندگی H_C (Oe)	نمونه‌ها
۰٫۰۰۱۵	۷٫۷۲	۱٫۲۰	نانوذرات فریت منیزیم
۰٫۰۰۲	۱٫۹۳	۳	نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت
-	۷٫۲۷	-	نانوکامپوزیت با فرض تمام جرم از فریت منیزیم

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.489]

کاهش در مغناطش نانوکامپوزیت، در یک میدان ثابت، در اصل به علت مقدار کمتر ماده مغناطیسی در نمونه نانوکامپوزیت است. علاوه بر این، مقدار مغناطش اشباع به دست آمده از نمودار نانوکامپوزیت که تمام جرم آن از فریت منیزیم فرض شده است، نیز در مقایسه با نانوذرات خالص فریت منیزیم کمتر است. نفوذ نانوذرات مغناطیسی در منافذ نانومیله-های متخلخل هیدروکسی آپاتیت، جفت‌شدگی مغناطیسی اسپین‌ها در سطح مشترک نانوذرات مغناطیسی $MgFe_2O_4$ و بستر غیرمغناطیسی هیدروکسی آپاتیت را کاهش می‌دهد. ماده غیرمغناطیسی می‌تواند یک لایه مرده بر سطح نانوذرات ایجاد کرده و به این ترتیب بر بزرگی مغناطش اشباع اثر کند. این کاهش توسط حذف گشتاورهای مغناطیسی سطح، که در ناهمسانگردی سطح سهم دارند، صورت می‌گیرد [۱۰،۱۲،۱۷].

افزایش میدان وادارندگی، H_C، مربوط به نفوذ ذرات مغناطیسی در نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت است. میدان وادارندگی نانوکامپوزیت، ناشی از ناهمسانگردی ذاتی ذرات است، که توسط میدان‌های دوقطبی درون ذرات فریت منیزیم در نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. این افزایش مربوط به برهمکنش‌های بین ذرات در سطح مشترک ذرات مغناطیسی و نانومیله‌های متخلخل هیدروکسی آپاتیت است. به عبارت دیگر به علت وجود موانع قوی، چرخش اسپین‌ها در سطح نانوذرات فریت منیزیم محصور در نانوکامپوزیت سخت‌تر شده و منجر به افزایش H_C می‌شود (براساس رابطه سد انرژی $E_A = KV\sin^2\theta$ [۱۷]، که K ناهمسانگردی ماده، V حجم ذرات و θ زاویه بین راستای ممان مغناطیسی و محور آسان می‌باشند). در بسیاری از نانوذرات مغناطیسی، وادارندگی وابسته به ترکیبی از سازوکارهای ناهمسانگردی از جمله ناهمسانگردی مغناطوبلوری، ناهمسانگردی سطحی و برهمکنش‌های درونی ذرات است. برای نانوذرات مغناطیسی در نانوکامپوزیت، به احتمال زیاد سهم ناهمسانگردی مغناطیسی سطحی و برهمکنش‌های داخلی به تعادل رسیده است و منجر به ناهمسانگردی خالص K می‌شود. ویژگی‌های مشاهده شده برای نانوکامپوزیت، احتمالاً مربوط به ناهمسانگردی سطحی است. پوآن و همکاران [۱۷] برای نانوکامپوزیت‌های فریت کبالت با پوشش‌های متخلخل سیلیکا و هیدروکسی آپاتیت و گپی و همکاران [۱۰] برای نانولوله‌های مگنتیت/ هیدروکسی آپاتیت نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند.

برداشت

نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت به روش هم‌رسوبی و با قالب میسلی تهیه شدند. با توجه به تصاویر TEM، نانومیله‌ها، متخلخل و میانگین قطر آن‌ها حدود ۲۸ nm است. با توجه به الگوی پراش XRD، نانوکامپوزیت فریت منیزیم- هیدروکسی آپاتیت که با روش سونوشیمی سنتز شد، شامل دوفاز اصلی فریت منیزیم و هیدروکسی آپاتیت است. همه‌ی نمونه‌های سنتز شده بدون فاز ناخالصی و دارای ساختار بلوری هستند. مقدار مغناطش اشباع نانوکامپوزیت نسبت به نانوذرات فریت منیزیم خالص کاهش و اندازه میدان وادارنگی نانوکامپوزیت نسبت به نانوذرات فریت منیزیم افزایش یافته است که دلایل این کاهش و افزایش در بحث نتایج مغناطیسی بیان شده‌اند. در تصاویر TEM اندازه نانوذرات فریت منیزیم کمتر از مقدار بحرانی آن است. لذا با توجه به شکل حلقه‌های پسماند، در دمای اتاق، نمونه‌ها دارای رفتار ابرپارامغناطیس گونه هستند.

هیدروکسی آپاتیت و فریت منیزیم جزء مواد معدنی زیست سازگار هستند، لذا در بدن سمیت و التهاب ایجاد نمی‌کنند. از نتایج بدست آمده در این پژوهش می‌توان در کاربردهای زیستی، پزشکی و دارورسانی استفاده کرد. نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت ساخته شده با توجه به اینکه متخلخل هستند، قابلیت بارگذاری داروی بیشتری را دارند و همچنین برای مهندسی بافت استخوان نیز مفید هستند. نانوکامپوزیت تولید شده نیز به دلیل رفتار ابرپارامغناطیس گونه می‌تواند کارایی مطلوبی در سیستم دارورسانی هدفمند و گرمادرمانی داشته باشد.

مراجع

[1] Köferstein R., Walther T., Hesse D., Ebbinghaus S.G., *"reparation and characterization of nanosized magnesium ferrite powders by a starch-gel process and corresponding ceramics"*, Mater. Sci. 48 (2013) 6509-6518.

[2] Liu H., Liu H., *"Synthesis of nanosize quasispherical $MgFe_2O_4$ and study of electrochemical properties as the anode of lithium-ion batteries"*, J. Electron. Mater. 43 (2014) 2553-2558.

[3] Su N.R., Lv N.R., Li M., Zhang X., Li M., Niu J., *"Fabrication of $MgFe_2O_4$–ZnO heterojunction photocatalysts for application of organic pollutants"*, Mater. Lett. 122 (2014) 201-204.

[4] Gherca D., Pui D., Nica V., Caltun O., Cornei N., *"Eco-environmental synthesis and characterization of nanophase powders of Co, Mg,*

[15] Liu Y., Zhong H., Li L., Zhang C., *"Temperature dependence of magnetic property and photocatalytic activity of Fe_3O_4/hydroxyapatite nanoparticles"*, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 2036-2039.

[16] Petchsang N., Pon-On W., Hodak J., Tang I., *"Magnetic properties of Co-ferrite-doped hydroxyapatite nanoparticles having a core/shell structure"*, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 1990-1995.

[17] Pon-On W., Charoenphandhu N., Tang I.-M., Jongwattanapisan P., Krishnamra N., Hoonsawat R., *"Encapsulation of magnetic $CoFe_2O_4$ in SiO_2 nanocomposites using hydroxyapatite as templates: A drug delivery system"*, Materials Chemistry, and Physics, 131 (2011) 485-494.

[18] Foroughi F., Hassanzadeh-Tabrizi S., Amighian J., Saffer-Teluri A., *"A designed magnetic $CoFe_2O_4$–hydroxyapatite core–shell nanocomposite for Zn (II) removal with high efficiency"*, Ceram. Int. 41 (2015) 6844-6850.

[19] Yao S., Yan X., Zhao Y., Li B., Sun L., *"Selective binding and magnetic separation of histidine-tagged proteins using Ni^{2+}-decorated Fe_3O_4/hydroxyapatite composite nanoparticles"*, Mater. Lett. 126 (2014) 97-100.

[20] Wakiya N., Yamasaki M., Adachi T., Inukai A., Sakamoto N., Fu D., Sakurai O., Shinozaki K., Suzuki H., *"Preparation of hydroxyapatite–ferrite composite particles by ultrasonic spray pyrolysis"*, Mater. Sci. Eng., B. 173 (2010) 195-198.

[21] Zhao Y., Ma J., *"Triblock co-polymer templating synthesis of mesostructured hydroxyapatite"*, Microporous and Mesoporous Materials, 87 (2005) 110-117.

[22] Chandradass J., Jadhav A.H., Kim K.H., Kim H., *"Influence of processing methodology on the structural and magnetic behavior of $MgFe_2O_4$ nanopowders"*, J. Alloys Compd. 517 (2012) 164-169.

[23] Salimi E., Javadpour J., Anbia M., *"Template-based synthesis of nanoporous hydroxyapatite"*, ISRN Ceramics, 2012 (2012).

[24] Saeri M. R., Nilforoshan M., *"Crystallography and morphological study of synthesized hydroxyapatite nano-particles",* ijcm 1 (2006) 55-64.

[25] Arabi H., Moghadam N.K., *"Nanostructure and magnetic properties of magnesium ferrite thin films deposited on glass substrate by spray pyrolysis",* J. Magn. Magn. Mater. 335 (2013) 144-148.

Mn and Ni ferrites", Ceram. Int. 40 (2014) 9599-9607.

[5] Hankare P., Jadhav S., Sankpal U., Patil R., Sasikala R., Mulla I., *"Gas sensing properties of magnesium ferrite prepared by co-precipitation method"*, J. Alloys Compd. 488 (2009) 270-272.

[6] Gadkari A.B., Shinde T.J., Vasambekar P.N., *"Nanocrystallite Mg ferrite LPG, Cl_2 and C_2H_5OH sensor"*, in SOLID STATE PHYSICS: PROCEEDINGS OF THE 56TH DAE SOLID STATE PHYSICS SYMPOSIUM 2011, AIP Publishing, 2012, pp. 415-416.

[7] Mongia N., Srivastava A., Bansal D., Giri P., Goswami D., Perumal A., Chattopadhyay A., *"Effect of pH on Magnetic and Structural Properties of Low Temperature Synthesized $MgFe_2O_4$ Nanoparticles, in AIP Conference Proceedings"*, 2010, pp. 394.

[8] Naseri M.G., Ara M.H.M., Saion E.B., Shaari A.H., *"Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles fabricated by a simple thermal treatment method"*, J. Magn. Magn. Mater. 350 (2014) 141-147.

[9] Yang H., Masse S., Zhang H., Hélary C., Li L., Coradin T., *"Surface reactivity of hydroxyapatite nanocoatings deposited on iron oxide magnetic spheres toward toxic metals"*, J. Colloid Interface Sci. 417 (2014) 1-8.

[10] Gopi D., Ansari M.T., Shinyjoy M.T., Kavitha L., *"Synthesis and spectroscopic characterization of magnetic hydroxyapatite nanocomposite using ultrasonic irradiation"*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 87 (2012) 245-250.

[11] Ye F., Guo H., Zhang H., He X., *"Polymeric micelle-templated synthesis of hydroxyapatite hollow nanoparticles for a drug delivery system"*, Acta Biomaterialia. 6 (2010) 2212-2218.

[12] Singh R.K., El-Fiqi A.M., Patel K.D., Kim H.W., *"A novel preparation of magnetic hydroxyapatite nanotubes"*, Mater. Lett. 75 (2012) 130-133.

[13] Li P., Li L., Zhao Y., Sun L., Zhang Y., *"Selective binding and magnetic separation of histidine-tagged proteins using Fe_3O_4/Cu-apatite nanoparticles"*, J. Inorg. Biochem. 156 (2016) 49-54.

[14] Shan Z., Li X., Gao Y., Wang X., Li C., Wu Q., *"Application of magnetic hydroxyapatite nanoparticles for solid phase extraction of plasmid DNA"*, Anal. Biochem. 425 (2012) 125-127.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.489]